

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-120002

(43)Date of publication of application : 23.04.2002

(51)Int.Cl. B21B 1/22
C23C 22/66
C25F 3/04
// B32B 15/08

(21)Application number : 2000-316076

(71)Applicant : SKY ALUM CO LTD

(22)Date of filing : 17.10.2000

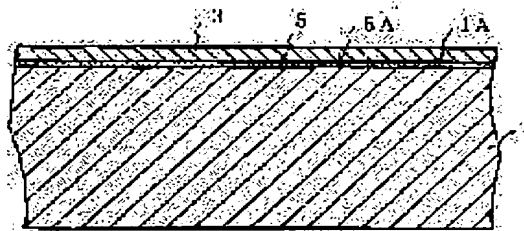
(72)Inventor : TAJIRI AKIRA

(54) ALUMINUM ALLOY SHEET FOR COVERING EXCELLENT IN ADHESION OF COVERING LAYER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a material having the adhesion of a film or a coating film of which is surely and stably high, the peeling of which is not generated and the corrosion resistance of which is sufficient even when heating processing such as severe forming work and retorting processing is applied as an aluminum alloy sheet for covering which is used for food packaging containers or the like by covering the sheet with the film or the coating film.

SOLUTION: This aluminum alloy sheet for covering satisfies each condition that the average interval S_m of the projecting and recessing parts of the surface of an aluminum alloy substrate is 5–200 μm , the average inclined angle θ_a of the slope of the projecting and recessing parts is 3–30° and ten point average roughness R_z is 0.5–5 μm . In this aluminum alloy sheet for covering, an action type or an applying type chemical synthesis treated film is formed on the surface of an aluminum alloy substrate and the S_m -value, the θ_a -value and the R_z -value of the surface of the chemical synthesis treated film satisfy the above each condition respectively. Furthermore, in this aluminum alloy sheet for covering, a covering layer consisting of the film or the coating film is formed on the surface of this aluminum alloy sheet for covering.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

THIS PAGE BLANK (USPTO)

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-120002

(P 2 0 0 2 - 1 2 0 0 0 2 A)

(43) 公開日 平成14年4月23日 (2002.4.23)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
B21B 1/22		B21B 1/22	L 4E002
C23C 22/66		C23C 22/66	4F100
C25F 3/04		C25F 3/04	A 4K026
// B32B 15/08		B32B 15/08	F

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全9頁)

(21) 出願番号 特願2000-316076 (P 2000-316076)

(22) 出願日 平成12年10月17日 (2000.10.17)

(71) 出願人 000107538

スカイアルミニウム株式会社
東京都墨田区錦糸一丁目2番1号

(72) 発明者 田尻 彰

東京都墨田区錦糸1丁目2番1号 スカイ
アルミニウム株式会社内

(74) 代理人 100083275

弁理士 豊田 武久

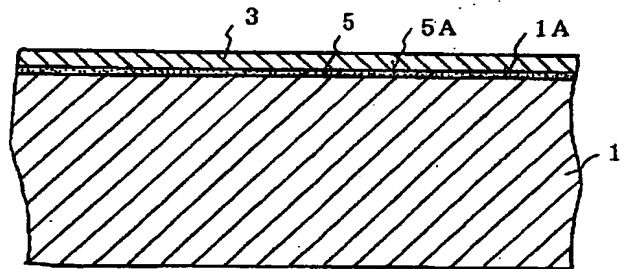
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 被覆層の密着性に優れた被覆用アルミニウム合金板

(57) 【要約】

【課題】 フィルムもしくは塗膜で被覆して食品包装容器等に使用される被覆用アルミニウム合金板として、フィルムもしくは塗膜の密着性が確実かつ安定して高く、苛酷な成形加工やレトルト処理等の加熱処理を行っても剥離が生じず、耐食性も充分なものを提供する。

【解決手段】 アルミニウム合金基板表面の凹凸の平均間隔 S_m が $5 \sim 200 \mu\text{m}$ 、凹凸の斜面の平均傾斜角 θ_a が $3 \sim 30^\circ$ 、十点平均粗さ R_z が $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の各条件を満たす被覆用アルミニウム合金板。またアルミニウム合金基板表面に反応型もしくは塗布型の化成処理皮膜が形成され、かつその化成処理皮膜表面の S_m 値、 θ_a 値、 R_z 値がそれぞれ前記各条件を満たす被覆用アルミニウム合金板。さらにこれらの被覆用アルミニウム合金板の表面にフィルムもしくは塗膜からなる被覆層が形成された被覆アルミニウム合金板。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面の凹凸の平均間隔 S_m が $5\sim 200\mu m$ の範囲内にあり、かつ凹凸の斜面の平均傾斜角 θ_a が $3\sim 30^\circ$ の範囲内にあり、しかも十点平均粗さ R_z が $0.5\sim 5\mu m$ の範囲内にあることを特徴とする、被覆層の密着性に優れた被覆用アルミニウム合金板。

【請求項2】 アルミニウム合金基板の表面に化成処理皮膜が形成され、かつその化成処理皮膜の表面の凹凸の平均間隔 S_m が $5\sim 200\mu m$ の範囲内にあり、かつ凹凸の斜面の平均傾斜角 θ_a が $3\sim 30^\circ$ の範囲内にあり、しかも十点平均粗さ R_z が $0.5\sim 5\mu m$ の範囲内にあることを特徴とする、被覆層の密着性に優れた被覆用アルミニウム合金板。

【請求項3】 前記化成処理皮膜が反応型化成処理皮膜である、請求項2に記載の被覆層の密着性に優れた被覆用アルミニウム合金板。

【請求項4】 前記化成処理皮膜が塗布型化成処理皮膜である、請求項2に記載の被覆層の密着性に優れた被覆用アルミニウム合金板。

【請求項5】 請求項1～請求項4のいずれかの請求項に記載の被覆用アルミニウム合金板の表面に、樹脂フィルムもしくは塗膜からなる被覆層が形成されていることを特徴とする、被覆アルミニウム合金板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は飲料や食品等の包装に用いられる缶やレトルト容器等の容器、あるいは各種電気電子部品、そのほか自動車部品、家具、内外装建材などに使用される表面被覆用アルミニウム合金板、特に樹脂フィルムをラミネートして用いるアルミニウム合金板や樹脂を主体とする塗膜を形成して用いるアルミニウム合金板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】周知のようにアルミニウム合金板は軽量でかつ成形性や耐食性等に優れるところから、飲料缶や食品レトルト容器等の包装容器、あるいは電気電子部品、自動車部品、家具、内外装建材、そのほか各種の日用品等に広く使用されている。これらの用途においては、深絞り加工やしごき加工等の成形加工を施すことが多く、また耐食性や装飾性の向上を目的として脱脂洗浄、塗装等の表面処理を施すことが多いが、従来は塗装等は成形加工の後に行なうのが通常であった。しかしながら最近では、コスト低減や環境負荷軽減等の観点から、予めアルミニウム合金板表面に樹脂フィルムをラミネートしたりあるいは塗装により樹脂塗膜を形成して、被覆アルミニウム合金板としておき、その後被覆アルミニウム合金板に対して成形加工を行なうことが多くなっている。

【0003】上述のように予めフィルムをラミネートしたり塗膜を形成したりしておいた被覆アルミニウム合金

板において、フィルムや塗膜とその下地のアルミニウム合金板（被覆用アルミニウム合金板）の表面との密着性が不十分であれば、成形加工時においてフィルムや塗膜の剥離が生じたり、また密着性の不十分な箇所から腐食が発生してしまうおそれがある等の問題がある。したがって被覆アルミニウム合金板においては、下地に対するフィルムや塗膜の密着性を向上させることが重要な課題となっている。

【0004】ところで被覆アルミニウム合金板におけるフィルムもしくは塗膜と下地表面との密着力は、主として(A)機械的結合力、(B)化学的結合力、および(C)分子間結合力、以上3種類の結合力によって左右される。ここで、(A)の機械的結合力は、アンカー効果とも称されるものであって、板表面の微細凹凸構造の凹部に侵入したフィルム樹脂や塗料が界面に作用する剪断力に抗して密着力を発揮するものであり、また(B)の化学的結合力は、 $-OH$ 、 $-COOH$ 等の活性基により密着力を得るものであり、さらに(C)の分子間結合力はファンデルワールス力等の極めて微弱な結合力である。これらの結合力のうち、特に機械的結合力と化学的結合力は、下地アルミニウム合金板の表面性状によって大きく左右されるところから、被覆アルミニウム合金板を製造するにあたっては、フィルムをラミネートしたり塗料を塗布したりする以前に、密着性向上のためにアルミニウム合金板表面にいわゆる下地処理を施して表面性状を改善しておくことが従来から広く行なわれている。

【0005】上述のような下地処理としては、(1)サンドブラスト、ショットブラスト等の機械的粗面化処理、(2)酸やアルカリ等による化学的エッチング、(3)クロメート処理、ペーマイト処理等の化成処理、(4)陽極酸化処理、(5)シランカップ剤、チタネートカップリング剤等によるウォッシュプライマー処理、(6)コロナ放電処理、プラズマ処理等の物理的表面処理などが知られている。しかしながらこれらの下地処理を施した被覆用アルミニウム合金板に樹脂フィルムをラミネートもしくは塗装した場合でも、複雑な形状の容器等のために苛酷な絞り成形やしごき加工を行なったり、また食品用レトルト容器等において加熱処理、例えばレトルト処理が行なわれたりした場合には、フィルムや塗膜の剥離が生じたり、長期間使用するうちに腐食が生じたりするおそれがあり、したがって未だ十分な密着性を確保かつ安定して得ることは困難であった。

【0006】このような問題を解決するため、特にフィルムや塗膜と下地の被覆用アルミニウム合金板表面との機械的結合力を増すべく、アルミニウム合金板表面の微視的性状に着目した提案が既にいくつか知られている。例えば特開昭61-243158号や特開平2-310036号等においては、塗膜やフィルムが被覆されるアルミニウム合金板表面の凹凸の最大高さ R_{max} や中心線平均粗さ R_a 、特定測定長さあたりの山頂 PPi を規

定することが提案されている。また特開平7-197272号においては、板表面の1cm角の表面積を5cm²以上とすることによって、フィルムの密着性を改善することが提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記各提案に示されるようにフィルムや塗膜が被覆されたアルミニウム合金板表面の微視的性状を規定することによって、ある程度はフィルムや塗膜の密着性を改善する効果が得られることもあるが、これらの提案に従った場合でも、前述のような苛酷な成形加工や加熱処理が行なわれた場合には、十分な密着性が確保されないことがあったのが実情である。

【0008】この発明は以上のような事情を背景としてなされたもので、苛酷な成形加工や加熱処理が施される場合でも、フィルムや塗膜の密着性を確実かつ十分に確保することができ、フィルムや塗膜の剥離が生じたり、密着性の不十分な部分から腐食が生じたりすることを確実に防止し得る被覆用アルミニウム合金板を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】被覆アルミニウム合金板の成形加工時や加熱処理時においてフィルムもしくは塗膜の密着性が低下する原因は、下地の被覆用アルミニウム合金板とフィルムもしくは塗膜との接合界面に剪断力が作用したときに、界面にミクロ的なずれが生じて界面の結合が緩むことに起因する。そこで上述の剪断力に抗してミクロ的なずれが生じないようにするためには、板表面に凹凸を設けることが考えられ、この考えが前述の各提案の基本的前提となっている。

【0010】ここで、板表面に凹凸を設けるためには、表面を荒らさなければならないが、あまりに荒らし過ぎれば被覆時において空気の巻き込みが多くなり、逆に密着性を低下させてしまう。また、凹凸の窪みの部分の幅が小さかったり凹凸の斜面の傾斜が大き過ぎたりすれば、被覆時にフィルムの樹脂や塗料が凹部の深い部分まで充分に入り込むことが困難となって、逆に密着性を低下させる原因となってしまう。したがって前記各提案のように単にRmaxやRaで表示される表面粗さを規定するだけでは、界面の剪断力に充分に対抗することができない場合もある。そこで本発明者が板表面の微視的性状とフィルムもしくは塗膜の密着性との関係について詳細に実験・検討を重ねた結果、単にRmaxやRaで表示される表面の粗さを規定するのではなく、凹凸の幅(平均間隔)Sm、凹凸の斜面の傾斜角θa、および十点平均粗さRzを厳密に規定することによって、界面の剪断力に抗してフィルムもしくは塗膜の密着力を確実かつ安定して充分に向上させ得ることを見出し、この発明をなすに至ったのである。

【0011】具体的には、請求項1の被覆用アルミニウ

ム合金板は、表面の凹凸の平均間隔Smが5~200μmの範囲内にあり、かつ凹凸の斜面の平均傾斜角θaが3~30°の範囲内にあり、しかも十点平均粗さRzが0.5~5μmの範囲内にあることを特徴とするものである。

【0012】また請求項2の発明の被覆用アルミニウム合金板は、アルミニウム合金基板の表面に化成処理皮膜が形成され、かつその化成処理皮膜の表面の凹凸の平均間隔Smが5~200μmの範囲内にあり、かつ凹凸の斜面の平均傾斜角θaが3~30°の範囲内にあり、しかも十点平均粗さRzが0.5~5μmの範囲内にあることを特徴とするものである。

【0013】ここで、前記化成処理皮膜としては、請求項3で規定するように反応型化成処理皮膜であっても、また請求項4で規定するように塗布型化成処理皮膜であっても良い。

【0014】さらに請求項5においては、上述のような被覆用アルミニウム合金板表面に、実際に樹脂フィルムもしくは塗膜からなる被覆層を形成した被覆アルミニウム合金板を規定している。

【0015】

【発明の実施の形態】請求項1の発明の被覆用アルミニウム合金板を用いた被覆アルミニウム合金板は、基本的には図1に示すようにアルミニウム合金基板1の表面1A上に直接被覆層(フィルムもしくは塗膜)3を設けたものであり、また請求項2~4の被覆用アルミニウム合金板を用いた被覆アルミニウム合金板は、基本的には図2に示すようにアルミニウム合金基板1の表面1A上に反応型もしくは塗布型の化成処理皮膜5を形成し、その化成処理皮膜5の表面5A上に被覆層(フィルムもしくは塗膜)3を形成したものである。ここで、フィルムもしくは塗膜3の密着性は、そのフィルムもしくは塗膜3に対する下地との界面によって決定されるから、図1に示すようにアルミニウム合金基板1の表面1Aに直接フィルムもしくは塗膜3を形成する場合には、請求項1で規定しているようにアルミニウム合金基板1の表面1Aの微視的性状を厳密に規定し、また図2に示すようにアルミニウム合金基板1の表面1A上に形成した化成処理皮膜5の表面5Aにフィルムもしくは塗膜3を形成する場合には、請求項2で規定しているように化成処理皮膜5の表面1Aの微視的性状を厳密に規定している。

【0016】なおここで、化成処理皮膜のうち反応型化成処理皮膜は下地のアルミニウム合金基板と化成処理液との反応によって生成されるものであるため、下地のアルミニウム合金基板との密着性は極めて高く、また塗布型化成処理皮膜の場合も、塗布膜と下地のアルミニウム合金との間で反応が生じるため、反応型化成処理皮膜よりは密着力は低いものの、かなりの程度の密着力が得られ、いずれにしても化成処理皮膜とその下地のアルミニウム合金基板との間の密着力は、最表面のフィルムもし

くは塗膜とその下地の化成処理皮膜との間の密着力よりも格段に大きい。そこで請求項2の発明の構造の場合(図2)においては、もっぱら最表面のフィルムもしくは塗膜とその下地の化成処理皮膜との界面に注目し、その界面における密着力向上のために化成処理皮膜の表面性状を厳密に規定している。

【0017】この発明の被覆用アルミニウム合金板の表面に形成される被覆層は、フィルムもしくは塗膜のいずれでも良いが、塗膜はラミネート用のフィルムの場合よりも分子量が小さい樹脂を溶剤または水に溶解させた状態で下地表面に塗布することにより形成されるため、フィルムの場合と比較して塗料が下地表面の凹凸の深部まで侵入することが比較的容易であり、そのためフィルムの場合よりも大きな機械的結合力を得ることが比較的容易であり、これに対しフィルムでは逆に十分な機械的結合力を得にくく、密着性が低下しやすい。そこで以下の説明では主としてフィルムを被覆(ラミネート)する場合について説明する。但し、塗膜の場合にもこの発明が有効なことはもちろんであり、塗膜の場合にはこの発明を適用することによって、より一層大きな効果を得ることができる。

【0018】アルミニウム合金基板の表面、あるいは予め化成処理皮膜を形成したアルミニウム合金基板の化成処理皮膜表面に、被覆層としての熱可塑性樹脂からなるフィルムを溶融圧着法によってラミネートするための工程の代表的な一例の概要を図3に示す。

【0019】図3において、アルミニウム合金基板1は例えば予めコイルとされており、そのコイル状のアルミニウム合金基板1は供給側リール7から連続的に繰出され、第1加熱手段9を通過する間に、ラミネートすべき熱可塑性樹脂フィルムの樹脂のガラス転移温度以上、融点未満の範囲内の温度に加熱される。続いてアルミニウム合金基板1は上下一対の加圧ロール11A、11B間に至る。この加圧ロール11A、11Bの直前の位置では、ラミネートすべき熱可塑性樹脂フィルム3A、3Bがアルミニウム合金基板1の片面もしくは両面(図示の例では両面)に連続的に供給され、加圧ロール11A、11Bにより加圧されてアルミニウム合金基板1の表面に仮接着状態で貼り合わされる。そしてこのようにして熱可塑性樹脂が仮接着された状態でアルミニウム合金基板1は第2加熱手段13を通過し、その間に熱可塑性樹脂フィルム3A、3Bは、融点以上の温度に加熱されて、アルミニウム合金基板表面に溶融密着される。このようにしてフィルム3A、3Bがラミネートされた後、冷却手段15により冷却されてから巻取り側リール17に連続的に巻取られる。また予め表面に化成処理皮膜が形成されたアルミニウム合金板に対して熱可塑性樹脂フィルムをラミネートする場合も同様である。

【0020】上述のようなフィルム被覆工程において、

仮接着段階では加圧ロール11A、11Bへのフィルムの融着を避けなければならないため、フィルムは未溶融状態となっており、この段階では空気の巻き込みによりフィルムと下地との界面に微細な気泡が多数存在した状態となっている。そして第2加熱手段13による再加熱時にはじめてフィルムが溶融してその樹脂が流動状態となり、下地表面の微細な凹部に樹脂を流入させることができ、フィルムと下地との間の機械的結合により密着力を得ることができる。したがって第2加熱手段13による再加熱時においては、フィルムの溶融樹脂を下地表面の微細な凹部の深部まで十分に侵入させることが高い密着力を得るために不可欠であり、そのためにこの発明では下地表面の凹凸の平均間隔Smを5~20μm、凹凸の斜面の平均傾斜角θaを3~30°、十点平均粗さRzを0.5~5μmと規定している。

【0021】ここで、凹凸の平均間隔Smは、JIS B0601に規定されているように、粗さ曲線からその平均線の方向に基準長さだけ抜取り、この抜取り部分において一つの山およびそれに隣り合う一つの谷に対応する平均的長さの和(以下、凹凸の間隔という)を求め、この多数の凹凸の間隔の算術平均値をミリメートル(mm)で表わしたものをいう。すなわち、一つの山とそれに隣り合う一つの谷に対応する平均線における凹凸の間隔をSm_i、基準長さl内での凹凸の間隔の個数をnとすれば、Smは、数1であらわされる。なお凹凸の平均間隔Smを求めるための基準長さlは、一般にSm値の大きさに応じて0.08mm、0.25mm、0.8mm、2.5mm、8mm、25mmの6種類のうちから選ばれるが、この発明の場合は、0.25mmとすることが望ましい。また実際上は、任意の5点についてそれぞれ基準長さlを抜き取ってSm値を測定し、その5点の平均値を求めることが望ましい。

【0022】

【数1】

$$S_m = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_{m_i}$$

【0023】また凹凸の斜面の平均傾斜角θaについては、前記同様に粗さ曲線からその平均線の方向に基準長さだけ抜取り、その抜取り部分における傾斜量(縦横比)の算術平均を平均傾斜量Δaとし、それを角度で表わしたものが平均傾斜角θaである。すなわち、図4に示すように、斜面の微小長さdxにおける傾きをdx/dyとし、一つの谷に対して隣り合う一つの山の高さをh_iとすれば、平均傾斜量Δaは数2であらわされ、平均傾斜角θaは、Δaを用いて、数3であらわされる。

【0024】

【数2】

$$\Delta a = \frac{1}{\ell} \int_0^{\ell} \left| \frac{dy}{dx} \right| dx = \frac{h_1 + h_2 + h_3 + \dots + h_n}{\ell}$$

【0025】

【数3】

$$\theta a = \tan^{-1} \Delta a$$

【0026】なおこの平均傾斜角 Δa の測定にあたって、基準長さ ℓ については、この発明の場合は前記同様に0.25mmとし、任意の5点で測定してその平均値を求めることが望ましい。

【0027】さらに、十点平均粗さ R_z は、JIS B 0601で規定されているように、また一般に広く知られているように、粗さ曲線からその平均線の方向に基準長さだけ抜き取り、この抜き取り部分の平均線から縦倍率の方向に測定した、最も高い山頂から5番目までの山頂の標高(Y_p)の絶対値の平均値と、最も低い谷底から5番目までの谷底の標高(Y_v)の絶対値の平均値との和を求め、この値をマイクロメートル(μm)で表わしたものをいう。なおこの十点平均粗さの測定に対しても、基準長さ ℓ は前記同様に0.25mmとすることが望ましく、また任意の5点について測定してその平均値を求めることが望ましいことも前記同様である。

【0028】前述のように定義される凹凸の平均間隔 S_m が $5 \mu m$ 未満であれば、フィルムの熔融した樹脂が凹部に急速に侵入することができず、凹部内に気泡が残留した状態となって、機械的結合力としての十分なアンカー効果が得られない。一方凹凸の平均間隔 S_m が $200 \mu m$ を越えれば、凹部へのフィルム熔融樹脂の侵入は容易となるが、単位面積当りの凹部の総数が少なくなるため、下地との界面に剪断力が作用したときにおけるアンカー効果による保持力の総和が小さくなって、逆に密着力が低下してしまう。そこで凹凸の平均間隔 S_m は $5 \mu m$ 以上、 $200 \mu m$ 以下とする必要がある。

【0029】また凹凸の斜面の平均傾斜角 θa が 3° 未満では界面に作用する剪断力に対する抵抗が小さくなって十分な密着力が得られず、一方 θa が 30° を越えれば、フィルムの熔融樹脂が凹部に侵入し難くなり、アンカー効果による密着力向上効果が十分に得られなくなる。

【0030】さらに、十点平均粗さ R_z は、凹凸の深さに相当するものであるが、この十点平均粗さが $0.5 \mu m$ より小さければ、アンカー効果による機械的保持力の総和が小さくなり、十分な密着力が得られない。一方十点平均粗さ R_z が $5 \mu m$ を越えれば、フィルムの熔融した樹脂が凹部の底まで充分に入り込むことができず、気泡が残存した状態となって、密着力の低下を招くばかりでなく、苛酷な条件での成形加工時におけるクラックの発生原因ともなる。したがって十点平均粗さ R_z は $0.5 \mu m$ 以上 $5 \mu m$ 以下とする必要がある。

【0031】以上のような下地表面の微視的性状の条件を満たすようにアルミニウム合金基板の表面を調整する

ための具体的方法は特に限定されるものではないが、

イ：圧延ロール表面を適切な条件によって研磨、あるいはショットブラスト、放電加工、レーザー加工等の手段によって処理して、圧延ロールの表面形状を適切に調整しておき、圧延時に圧延ロール表面の凹凸形状を板に転写する方法、

ロ：圧延速度や圧延用潤滑油の粘度の調整によって、圧延時に板表面に形成されるオイルピット等の形状や分布状態を調整する方法、

ハ：圧延終了後に粗さ調整ロールや引張矯正ロールあるいはプレス等によって板表面に面圧を加えて機械的に調整する方法、

ニ：圧延終了後に板表面に化学的エッチング処理や電気化学的エッチング処理を施す方法、

ホ：圧延終了後に板表面にブラシ研磨等の機械的研磨を加える方法、

などがある。実際上は、確実かつ安定して前述の表面条件を満たすように、これらのイ～ホの方法から適宜選択したり、2種以上の方法を組合せたりすれば良いが、安定性や生産性、経済性等の点から考慮すれば、イの圧延による方法を用いるか、あるいはイの圧延法とニの化学的もしくは電気化学的エッチング法とを組合せて適用することが望ましい。

【0032】なお請求項2～請求項4で規定しているように、アルミニウム合金基板上に化成処理皮膜を形成しておき、その化成処理皮膜表面にフィルムもしくは樹脂を被覆する場合において、化成処理皮膜表面の性状を前述の各条件を満たすように調整するためには、一般には化成処理前のアルミニウム合金基板自体の表面性状を前述のイ～ホのような方法によって前記条件を満たすように調整しておけば良いが、場合によっては化成処理によって表面性状が若干変化することもあり、その場合にはその変化分を見込んで化成処理前のアルミニウム合金基板表面の性状を調整しておき、化成処理後の表面性状が前記各条件を満たすようにすれば良い。

【0033】次に、請求項2～請求項4において規定している化成処理皮膜について説明する。

【0034】化成処理皮膜を形成する目的は、前述の(B)の化学的結合力を利用してフィルムもしくは塗膜の密着力および耐食性を向上させることにあり、アルミニウム合金基板表面に予め化成処理皮膜を形成しておいてその化成処理皮膜上にフィルムもしくは塗膜を形成することによって、直接アルミニウム合金基板上にフィルムもしくは塗膜を形成する場合よりも一層フィルムもしくは塗膜の密着力、耐食性を向上させることができる。もちろん、フィルムもしくは塗膜との界面となる化成処理皮膜の表面の微視的性状について既に述べたように規定しておくことはもちろんである。

【0035】ここで、化成処理皮膜としては、請求項3において規定するように、クロメート処理やペーマイト処理、チタネート処理によって代表される反応型化成処理を施して得られる皮膜であっても、あるいは請求項4において規定しているように、組成物を塗布して乾燥させる塗布型化成処理皮膜であっても良い。

【0036】反応型化成処理皮膜の場合、Cr、Zr、Ti、Mo、W、Mn等の金属のうちから選ばれた1種または2種以上を1～50mg/m²を含有する無機皮膜とすることが望ましい。これらの金属の含有量が1mg/m²未満では、フィルムもしくは塗膜の密着力および耐食性の向上の効果が十分に得られず、一方50mg/m²を越えれば、密着力向上の効果が飽和するばかりでなく、厳しい成形加工を受けた場合に膜内で破壊が生じて、逆に密着性を低下させてしまうおそれがある。このような反応型化成処理皮膜の形成方法としては、圧延後のアルミニウム合金基板を、アルカリ金属もしくはアンモニウムの水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩のうちから選ばれた1種または2種以上を含んだアルカリ水溶液に浸漬もしくはスプレーする方法、または硫酸、塩酸、硝酸、リン酸のうちから選ばれた1種または2種以上を含む酸水溶液に浸漬させるかまたはスプレーする方法、さらにはこれらのうちの2種類以上の方法を実施した後に、Cr、Zr、Ti、Mo、W、Mn等の金属の1種または2種以上およびアンモニウム塩、リン酸、フッ酸、硝酸等の1種または2種以上を含有する水溶液に浸漬またはスプレーする方法等がある。なお反応型化成処理皮膜の膜厚は特に限定しないが、5nm以上、5000nm以下の範囲内が好ましい。膜厚が5nm未満では密着力、耐食性の十分な向上を図ることが困難となり、一方5000nmを越えれば、厳しい加工を受けたときに皮膜自体が破壊されてしまうおそれがある。

【0037】一方塗布型化成処理皮膜の場合、アクリル、フェノール、メラミン等の樹脂の1種または2種以上と、Cr、Zr、Ti、V、Mg、Ba等の金属の1種または2種以上を1～50mg/m²とを含有し、さらに必要に応じてリン酸、フッ酸等を含有する組成物層とすることが好ましい。このような塗布型化成処理皮膜の形成方法としては、圧延板をアルカリ水溶液に浸漬またはスプレーして水洗、乾燥した後、前記成分を含有する組成物をロールコーター等により塗布し乾燥させる方法が適当である。塗布型化成処理皮膜の膜厚は、乾燥後の膜厚で5nm以上、5000nm以下が好ましい。膜厚が5nm未満では密着性や耐食性向上の効果が得られず、一方5000nmを越えれば厳しい加工を受けたときに皮膜自体が破壊することがあり、好ましくない。なお皮膜中の前記金属の含有量としては、前述のように1～50mg/m²が望ましいが、そのうちでも特に3～30mg/m²が適当である。金属含有量が1mg/m²

未満では密着性や耐食性の向上効果が得られず、一方50mg/m²をこえて含有させてもそれ以上の効果の向上は期待できず、また不経済となる。

【0038】さらに、請求項1の発明の被覆用アルミニウム合金板の場合は、アルミニウム合金基板上にフィルムもしくは塗膜が被覆され、また請求項2～4の発明の被覆用アルミニウム合金板の場合は、化成処理皮膜表面にフィルムもしくは塗膜が被覆される。このようなフィルムもしくは塗膜の種類、形成方法は特に限定されるものではないが、フィルムとしては例えばポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリアミド、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートなどのポリエステルおよびこれらの変性体やポリマーブレンド、ポリマーアロイなどを用いれば良く、さらに必要に応じて滑剤、安定剤、酸化防止剤などの添加剤を配合することができる。このようなフィルムの積層方法としては、図3に示したように製膜されたフィルムを溶融圧着する方法が代表的であるが、そのほかフィルムを接着剤を使用して圧着積層する方法、または溶融させた樹脂をTダイから押し出しアルミニウム合金板上にコートする方法などがある。一方塗膜を形成する場合、塗料としてエポキシ系、塩化ビニル系、ウレタン系、ポリエステル系、アクリル系、フェノール系等のうちから用途に応じて適切な塗料を選択して、常法に従って塗布、乾燥すれば良く、また塗料としては水系、溶剤系のいずれも適用可能である。

【0039】

【実施例】実施例1

研磨により表面の微視的性状を種々調整した圧延ロールを用いて、JIS 5052アルミニウム合金を圧延し、板厚0.5mmの種々の表面状態の圧延板を作製した。これらの圧延板に対し、5%の水酸化ナトリウムを含むアルカリ水溶液を用いたスプレー法により脱脂して、水洗した後、一部のもの(表1のNo. 12)を除き、リン酸5%、クロム酸1%、フッ酸0.2%を含む水溶液をスプレーして、反応型化成処理皮膜としてCrを含む無機皮膜を形成し、被覆用アルミニウム合金板とした。このとき、スプレー時間を調整することによって反応型化成処理皮膜中のCr量を調整した。その後(株)小坂研究所製の表面粗さ測定器サーフコーダSE-30D(商品名)によって表面の凹凸の平均間隔Sm、凹凸の斜面の平均傾斜角θa、および十点平均粗さRzを測定した。ここで、各測定における基準長さlは0.25mmとし、それぞれ任意の5点を測定して、その平均値を求めた。さらにこれらの被覆用アルミニウム合金板に厚さ15μmのポリエステルフィルムを積層したサンプル(被覆アルミニウム合金板)を作製した。フィルムの積層方法としては、200℃に加熱された板の片面にフィルムを供給し、加圧ロールにより仮接着後260℃に再加熱し、その後急冷した。得られた各サン

ルについて、碁盤目セロテープ（登録商標）剥離試験によってフィルムに密着性を評価した。ここで密着性評価は、フィルム積層後のままの状態のサンプル、125℃で30分の加熱処理（レトルト処理）を行なったサンプル、および50%圧延を行なったサンプルについてそれぞれ実施した。これらの測定結果、評価結果を、表1のNo. 1~No. 12に示す。なお碁盤目セロテープ剥離試験による密着性評価基準は、1mm角100目の試験を行なった後の剥離状態を観察して、次のような4段

階で評価した。

◎：全く剥離なし

○：周縁部がやや浮き気味の目が50個以下

△：周縁部がやや浮き気味の目が50個を超える場合、但し全面剥離はなし

×：1個でも全面剥離がある場合

【0040】

【表1】

表 1

No	下地表面			化成処理皮膜			碁盤目剥離試験			備考
	Sm (μm)	θa ($^\circ$)	Rz (μm)	Cr量 (mg/m^2)	Zr量 (mg/m^2)	樹脂	積層後	レトルト後	圧延後	
1	46.22	4.85	2.45	20	-	-	◎	◎	◎	本発明例
2	27.81	21.66	1.55	10	-	-	◎	◎	◎	"
3	80.50	3.60	2.67	15	-	-	◎	◎	◎	"
4	153.18	7.38	3.24	25	-	-	◎	◎	◎	"
5	50.42	12.45	4.18	20	-	-	◎	◎	◎	"
6	3.26	27.41	2.68	15	-	-	○	△	×	比較例
7	233.56	5.79	2.89	20	-	-	○	×	×	"
8	56.74	2.17	2.58	20	-	-	○	△	×	"
9	48.39	35.62	3.51	20	-	-	△	△	×	"
10	35.11	4.53	0.33	20	-	-	○	△	×	"
11	174.53	28.36	6.21	20	-	-	△	×	×	"
12	46.22	4.85	2.45	-	-	-	◎	○	○	本発明例
13	46.22	4.85	2.45	-	5	フェノール	◎	◎	◎	"
14	46.22	4.85	2.45	-	15	フェノール	◎	◎	◎	"
15	46.22	4.85	2.45	20	-	アクリル	◎	◎	◎	"
16	46.22	4.85	2.45	10	-	アクリル	◎	◎	◎	"
17	46.22	4.85	2.45	20	-	-	◎	◎	◎	"
18	46.22	4.85	2.45	-	5	フェノール	◎	◎	◎	"
19	46.22	4.85	2.45	-	-	-	◎	○	○	"

【0041】表1において、No. 1~No. 6は、いずれもSm、 θa 、Rzの値がこの発明で規定する範囲内となった本発明例であって、いずれも良好なフィルム密着性を示している。一方No. 7~No. 11は、Sm、 θa 、Rzのうちのいずれかがこの発明で規定する範囲外となった比較例であり、積層直後のフィルム密着性はそれほど悪くはないものでも、レトルト処理や圧延

加工を行なった後のフィルム密着性がいずれも劣る結果となった。またNo. 12はCrを含む反応型化成処理皮膜を形成しなかった場合の本発明例であるが、この場合は反応型化成処理皮膜を形成したサンプルに比べればやや劣るものの、比較例の場合よりも優れていることが判明した。

【0042】実施例2

実施例1と同じ圧延板を用いて、アルカリ水溶液で脱脂、水洗後、塗布型化成処理皮膜として、CrまたはZrとアクリルまたはフェノール樹脂を含む組成物層を形成し、被覆用アルミニウム合金板とした。塗布型化成処理皮膜の形成方法としては、無水クロム酸1%、フッ化水素1%、リン酸クロム5%と水溶性ポリアクリル酸を含有する水溶液をロールコーターで塗布後、150℃の雰囲気中で30秒間乾燥させた。実施例1と同様に各サンプルの表面のSm、 θa 、Rzを測定した。また実施例1と同様にポリエステルフィルムを積層し、10 基盤目セロテープ剥離試験によって密着性の評価を実施した。その結果を表1のNo. 13~No. 16に示すが、いずれも良好なフィルム密着性を示した。

【0043】実施例3

実施例1と同様な圧延板を用い、実施例1と同様に反応型化成処理皮膜を形成して、被覆用アルミニウム合金板とし、これに塗料としてエポキシフェノール系塗料を用いて塗膜を形成した。塗膜形成方法としては、シンナーに溶解させた塗料をバーコーターで塗布し、220℃で20 30秒間加熱した。なお塗膜厚は15 μ mとした。塗膜形成後に前記各実施例と同様にして基盤目セロテープ剥離試験によって塗膜密着性を評価した。その結果を表1のNo. 17に示すが、この場合も優れた塗膜密着性を得ることができた。

【0044】実施例4

実施例1と同様な圧延板を用い、実施例2と同様に塗布型化成処理皮膜を形成して、被覆用アルミニウム合金板とし、これに実施例3と同様に塗膜を形成した。塗膜形成後、前記各実施例と同様に基盤目テープ剥離試験によつて塗膜密着性を評価した。その結果を表1のNo. 30 18に示すが、この場合も良好な塗膜密着性を得ることができた。

【0045】実施例5

反応型化成処理皮膜を形成しなかった点を除き、実施例3と同様に処理して、塗膜被覆アルミニウム合金板を得、前記各実施例と同様に密着性を評価した。その結果

を表1のNo. 19に示す。この場合の塗膜密着性は実施例3 (No. 17)、実施例4 (No. 18)の場合よりも若干劣るものの、実用上支障のない程度に良好であった。

【0046】

【発明の効果】前記各実施例からも明らかのように、この発明の被覆用アルミニウム合金板は、被覆層（フィルムもしくは塗膜）に対する下地となる表面（アルミニウム合金基板表面もしくはその上の化成処理皮膜表面）の微視的性状のうち、特に凹凸の平均間隔Sm、凹凸の斜面の平均傾斜角 θa 、および十点平均粗さRzを厳密かつ適切に調整することによって、フィルムもしくは塗膜の密着性を確実かつ十分に高めることができ、そのためこの発明の被覆用アルミニウム合金板を用いた被覆板は、苛酷な成形加工やレトルト処理などの加熱処理を行なっても被覆層に剥離が生じるおそれが極めて少なく、また食品容器や飲料缶等に長期間使用するうちに密着性が劣る部分から腐食が生じるおそれも極めて少なく、したがって食品包装容器その他各種部品や建材等に好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】請求項1の発明の被覆用アルミニウム合金板を用いた被覆アルミニウム合金板の概要を説明するための略解的な縦断面図である。

【図2】請求項2の発明の被覆用アルミニウム合金板を用いた被覆アルミニウム合金板の概要を説明するための略解的な縦断面図である。

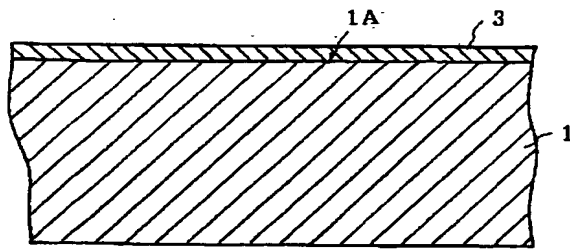
【図3】アルミニウム合金基板に熔融圧着法によってフィルムを積層被覆する工程の一例を示す略解図である。

【図4】凹凸の斜面の平均傾斜角 θa の求め方を説明するための略解図である。

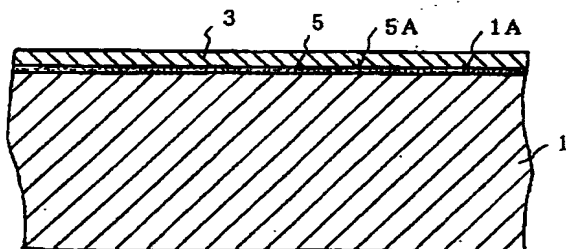
【符号の説明】

- 1 アルミニウム合金基板
- 3 被覆層（フィルムもしくは塗膜）
- 5 化成処理皮膜

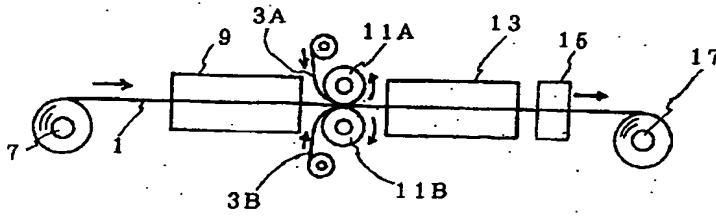
【図1】



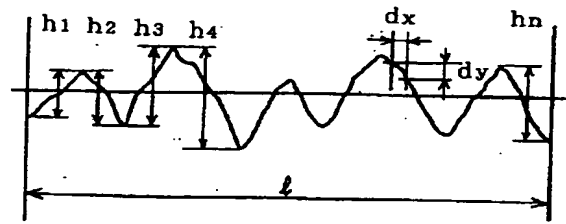
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4E002 CB03
 4F100 AB10A AB31A AK01B AK42
 AT00A AT00B BA02 CC00B
 GB07 GB15 GB32 GB81 JK06
 JL11
 4K026 AA09 BA02 BA03 BA05 BA07
 BB06 BB09 CA26 CA32 CA33
 CA36 DA02 DA06 DA09 DA11
 DA16

THIS PAGE BLANK (USPTO)